

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-281886  
(P2001-281886A)

(43) 公開日 平成13年10月10日 (2001.10.10)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	チーフト* (参考)
G 0 3 F 7/40	5 1 1	G 0 3 F 7/40	5 1 1 2 H 0 2 5
	7/039		6 0 1 2 H 0 9 6
H 0 1 L 21/027	6 0 1	H 0 1 L 21/30	5 7 0 5 F 0 4 6

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2000-98586(P2000-98586)

(22) 出願日 平成12年3月31日 (2000.3.31)

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社  
東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 島 基之

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72) 発明者 杉本 健

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(74) 代理人 100084308

弁理士 岩見谷 周志

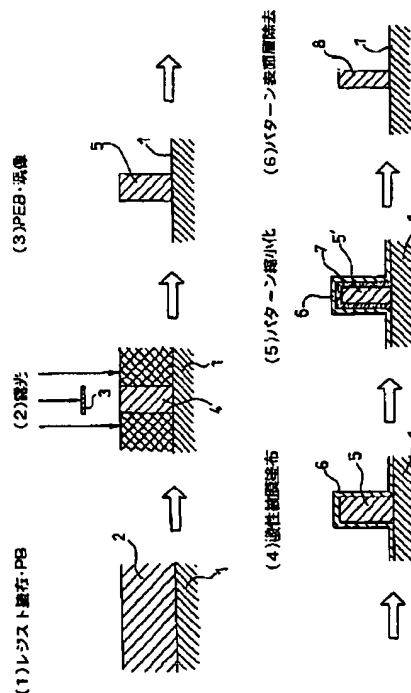
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レジストパターン縮小化材料及びそれを使用する微細レジストパターンの形成方法

## (57) 【要約】

【課題】 露光波長の限界を超える微細パターンの形成が可能なレジストパターン縮小化材料及びそれを使用する微細レジストパターンの形成方法を提供する。

【解決手段】 (a) ポジ型化学増幅レジストを用いて形成されたレジストパターン上に、水溶性樹脂を含有する酸性のレジストパターン縮小化材料を塗布して前記レジストパターン縮小化材料からなる酸性被膜を形成する段階； (b) 前記レジストパターンの表面層をアルカリ可溶性に転換する段階；並びに (c) その後、こうして処理されたレジストパターンを酸性被膜と共にアルカリ性溶液で処理し、該被膜及び前記アルカリ可溶性に転換されたレジストパターン表面層を除去して、前記レジストパターンを縮小する段階を含む微細レジストパターンの形成方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】水溶性樹脂を含有し、酸性であるレジストパターン縮小化材料。

【請求項2】さらに界面活性剤を含有する請求項1に記載のレジストパターン縮小化材料。

【請求項3】さらに水を含有する請求項1に記載のレジストパターン縮小化材料。

【請求項4】(a)ポジ型化学増幅レジストを用いて形成されたレジストパターンの上に請求項1に記載のレジストパターン縮小化材料を塗布してレジストパターン表面に前記レジストパターン縮小化材料からなる酸性被膜を形成する段階；

(b)前記レジストパターンの表面層をアルカリ可溶性に転換する段階；並びに

(c)その後、こうして処理されたレジストパターンを酸性被膜と共にアルカリ性溶液で処理し、該被膜及び前記アルカリ可溶性に転換されたレジストパターン表面層を除去して、前記レジストパターンを縮小する段階を含む微細レジストパターンの形成方法。

【請求項5】前記(a)段階で使用したポジ型化学増幅レジストが、

(A)感放射線性酸発生剤、並びに

(B)(イ)酸解離性基で保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、該酸解離性基が解離したときにアルカリ可溶性となる樹脂、または(ロ)アルカリ可溶性樹脂およびアルカリ溶解性制御剤を含有するポジ型感放射線性樹脂組成物である請求項4に記載の方法。

【請求項6】前記(b)段階で、被膜が形成されたレジストパターンを加熱することにより、前記アルカリ可溶性への転換を促進する請求項4に記載の方法。

【請求項7】前記(b)段階で、被膜が形成されたレジストパターンを一定時間放置することにより、前記アルカリ可溶性への転換を促進する請求項4に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体プロセスにおけるレジストパターンの形成段階でパターンの線幅縮小に使用される材料及びそれを使用する微細レジストパターンの形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体デバイスの高集積化に伴って、その製造プロセスにおいて配線の微細化、具体的には配線の線幅の縮小がますます要求されて来た。一般に、微細パターンの形成は、フォトリソグラフィ技術により、各種薄膜を堆積させたシリコンウエハー等の基板の表面にレジストパターンを形成し、その後、このレジストパターンをマスクとして、下地の薄膜をエッチングする方法により行われている。

【0003】このため、微細パターンの形成において

は、フォトリソグラフィ技術が非常に重要である。フォトリソグラフィ技術は、レジスト塗布、マスク合わせ、露光、現像で構成されており、微細化に関しては、露光波長の短波長化が有効である。しかし、これにともなう露光装置の更新には多額のコストがかかる上に、短波長化に対応したレジスト材料もすぐには供給されないなどの問題点がある。また、露光波長の短波長化事体にも限界がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、従来のフォトリソグラフィ技術における以上のような問題を解決し、露光装置および波長による限界を超える微細パターンの形成が可能なレジストパターン縮小材料及びそれを使用する微細レジストパターンの形成方法を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は水溶性樹脂を含有し、酸性であるレジストパターン縮小化材料を提供する。

【0006】また本発明は、

(a)ポジ型化学増幅レジストを用いて形成されたレジストパターンの上に上記のレジストパターン縮小化材料を塗布してレジストパターン表面に前記レジストパターン縮小化材料からなる酸性被膜を形成する段階；

(b)前記レジストパターンの表面層をアルカリ可溶性に転換する段階；並びに

(c)その後、こうして処理されたレジストパターンを酸性被膜と共にアルカリ性溶液で処理し、該被膜及び前記アルカリ可溶性に転換されたレジストパターン表面層を除去して、前記レジストパターンを縮小する段階を含む微細レジストパターンの形成方法を提供する。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明のレジストパターン縮小材料及び微細レジストパターンの形成方法について詳細に説明する。

【レジストパターン縮小化材料】このレジストパターン縮小化材料は、水溶性樹脂を含有し、酸性、即ちpH7未満、好ましくはpH1～4である。

【0008】水溶性樹脂としては、酸性、中性および塩基性のいずれも使用することができる。例えばポリ(メタ)アクリル酸及びその誘導体、ポリビニルアルコール及びその誘導体、ポリメチルビニルエーテル、ポリエチルビニルエーテル、ポリヒドロキシスチレン及びその誘導体、ポリエチレングリコール、ポリ(マレイン酸-CO-ビニルエーテル)、ポリビニルアセタール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリエチレンオキシド、ポリ(スチレン-CO-無水マレイン酸)、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン、オキサゾリン基含有水溶性樹脂、水溶性メラミン樹脂、水溶性尿素樹脂、アルキッド樹脂、スルホンアミド樹脂、(メタ)アクリ

ル酸由来の繰返し単位を10モル%以上含む共重合体、2-メタクリルアミド-2-メチルプロピオン酸由来の繰返し単位を5モル%以上含む共重合体、及びそれらの水溶性塩等が挙げられる。これらの中でも、ポリアクリル酸、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリ(マレイン酸-CO-ビニルエーテル)、アクリル酸由来の繰返し単位を10モル%以上含む共重合体、2-メタクリルアミド-2-メチルプロピオン酸由来の繰返し単位を5モル%以上含む共重合体、及びそれらの水溶性塩等の水溶性樹脂が好ましい。以上のような水溶性樹脂は1種単独で、又は2種以上組み合わせ使用することができる。

【0009】本発明のレジストパターン縮小化材料は、後述するように基板上に形成されたレジストパターンの表面に塗布し被膜を形成するための塗布液として使用する。それで使用時に固形分濃度が、例えば1~20重量%であればよい。所要濃度となるように、溶剤を配合する。溶剤としては、基本的には水が使用されるが、水及び、水と相溶性のある有機溶剤の混合溶剤(但し、有機溶剤の量は、レジストパターンを浸食しない程度に少量(通常10重量%以下))でもよい。水と相溶性のある有機溶剤としては、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等がある。

【0010】本発明のレジストパターン縮小化材料には、必要に応じて界面活性剤、pH調整剤等の任意的な添加剤を配合することができる。これらは本発明の目的、効果を損なわない範囲で使用される。

【0011】界面活性剤としては、熱により蒸発又は昇華しないものであれば、いかなるものでもよいが、アニオン系界面活性剤が好ましい。アニオン系界面活性剤としては、例えばアルキルカルボン酸、アルキルスルホン酸、フルオロアルキルカルボン酸、フルオロアルキルスルホン酸、及びそれらの塩等が挙げられる。これらの中でも、界面活性能力の高いフルオロアルキルカルボン酸、フルオロアルキルスルホン酸、及びそれらの塩が好ましく、特にパーフルオロオクタン酸、パーフルオロオクタンスルホン酸、及びそれらのアンモニウム塩がより好ましい。界面活性剤を配合する場合、その量は、レジストパターン縮小化材料の酸性度、界面活性剤の種類等にもよるが、水溶性樹脂100重量部に対し、1~100重量部程度が好ましい。以上のような界面活性剤は1種単独で、又は2種以上組み合わせ使用することができる。

【0012】[微細レジストパターンの形成方法]本発明の微細レジストパターンの形成方法を(a)~(c)の

各段階毎に図1のフローシートに従って説明する。

(a)段階: この段階では、ポジ型化学増幅レジストを用いて形成されたレジストパターン5〔図1の(1)~(3)〕の上に前記レジストパターン縮小化材料を塗布(通常は塗布後乾燥)してレジストパターン5の表面に該レジストパターン縮小化材料からなる酸性被膜6を形成する〔図1の(4)〕。

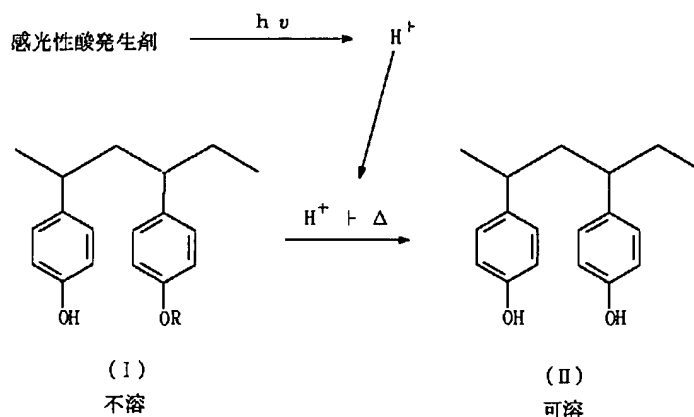
(a)段階に先行する段階で形成されたレジストパターンの形成方法は、使用されるレジストがポジ型化学増幅レジストであれば特に限定されず、従来と同様でよい。

【0013】上記レジストパターンの形成方法は、代表的には、次の諸段階を経て形成される。シリコンウエハー等の基板1上に、ポジ型化学増幅レジスト(ポジ型感放射線性樹脂組成物からなる)の溶液を塗布し、例えばホットプレート上で加熱乾燥(プリバーク(露光前の加熱処理);以下、「PB」という)してレジスト被膜2を形成した後〔図1の(1)〕、このレジスト被膜2を、所定のマスクパターン3を介して露光(矢印で示す)し、非露光部に潜像パターン4を形成する〔図1の(2)〕。その後、レジストの見掛けの感度を向上させるために、露光後のレジスト被膜面を、例えばホットプレート上で加熱処理(以下、露光後の加熱処理を「PEB」という)することが好ましい。次に、露光後のレジスト被膜面を、アルカリ性水溶液からなるアルカリ現像液で現像して露光部を溶解した後、純水で洗浄する。これにより、ポジ型のレジストパターン5が形成される〔図1の(3)〕。

【0014】このポジ型レジストパターンの形成原理は次のとおりである。下記式において、感放射線性酸発生剤、及び樹脂中の酸性基が酸解離性基Rで保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、該酸解離性基が解離したときにアルカリ可溶性となる樹脂(以下、「酸解離性基含有樹脂(I)」ということもある)を含むポジ型感放射線性樹脂組成物からなるポジ型化学増幅レジストを露光(hνで示す)すると、レジスト中の感放射線性酸発生剤から酸(H<sup>+</sup>で示す)が発生し、この酸がアルカリ不溶性の酸解離性基含有樹脂(I)の保護基Rに作用して、該樹脂(I)をアルカリ可溶性に転換する。次に、こうしてアルカリ可溶性に転換された樹脂(II)を含むレジストをアルカリ現像液で現像すると、このアルカリ可溶性樹脂(II)は該溶液に溶解、除去され、潜像が顕在化する。ポジ型化学増幅レジストの形成原理

【0015】

【化1】



【0016】レジストパターン形成プロセスにおけるレジスト溶液の塗布手段としては、回転塗布（スピンコート）、流延塗布、ロール塗布等が採用できる。レジストの膜厚は使用状況に応じて適宜選定されるが、通常、0.3～10μmである。PBの温度はポジ型化学増幅レジストの樹脂組成や添加剤の種類等により変化するが、通常50～200℃であり、またPEBの温度は、ポジ型化学増幅レジストの樹脂組成、添加剤の種類等により変化するが、通常50～200℃である。露光用の光（放射線）源としては、g線、i線、KrFエキシマレーザー（波長193nm）、F2エキシマレーザー（波長157nm）、ArFエキシマレーザー（波長123nm）等が挙げられる。また、ポジ型化学増幅レジストに含まれる酸発生剤の種類に応じて、シンクロトン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線等を使用することもできる。放射線量の露光条件は、ポジ型化学増幅レジストの樹脂組成、添加剤の種類等に応じて、適宜選定される。

【0017】アルカリ現像液としては例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、硅酸ナトリウム、メタ硅酸ナトリウム等のアルカリ金属塩類；アンモニア水；エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等のアルキルアミン類；ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類；ピロール、ピペリジン等の複素環式アミン類；テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等のテトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類；コリン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-

ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物の1種以上を溶解したアルカリ性水溶液が使用される。特に好ましいアルカリ現像液は、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類の水溶液である。また、前記アルカリ性水溶液からなる現像液には、例えば、メタノール、エタノール等の水溶性有機溶剤や界面活性剤等を適量添加することもできる。ポジ型化学増幅レジストの詳細については、後述する。

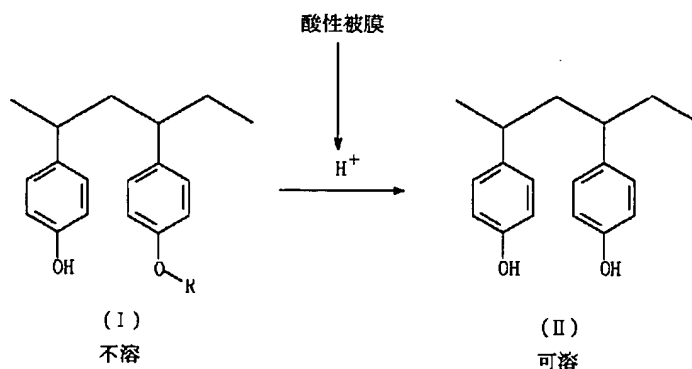
【0018】本発明の方法の(a)段階では、こうして形成されたレジストパターン5の上に、前記レジストパターン縮小化材料の溶液を塗布し、（通常、乾燥）してレジストパターン5の表面に前記レジストパターン縮小化材料からなる酸性被膜6を形成する〔図1の(4)〕。酸性被膜6の膜厚は、通常、0.01～1μmである。

【0019】(b)段階：この段階では、酸性被膜6に含まれる酸の作用により、アルカリ不溶性のレジストパターン5の表面層をアルカリ可溶性に転換する〔図1の(5)〕。アルカリ可溶性に転換後の表面層を表面層7と示し、その表面層7を含むレジストパターンを5'と示す（図1の(5)）。レジストパターンの縮小化原理は下記式に示すとおりである。即ち、アルカリ不溶性の酸解離性基含有樹脂（I）からなるレジストパターンの表面層中の前記樹脂（I）は、レジストパターンの表面に形成された酸性被膜中の酸H<sup>+</sup>の作用により、酸解離性基（酸性基の保護基）Rを解離してアルカリ可溶性の樹脂（II）となる。

レジストパターンの縮小化原理

【0020】

【化2】



【0021】(b)段階では、被膜6が形成されたレジストパターン5を、単に放置するだけでもよいし、例えば加熱などの促進操作を施してもよい。勿論、これらの操作は組み合わせて使用することができる。(b)段階での好ましい処理条件は、縮小化材料の特性(等に酸性度)、前記酸解離性基の種類等にもよるので一概には言えないが、一般に目的とする縮小率(ないしは線幅)に応じて放置時間、加熱の温度や時間を調整することができる。例えば、加熱温度は50～200℃放置時間は1～120分である。加熱手段としては、例えばホットプレート、オーブン等が挙げられる。

【0022】(c)段階：この段階では、(b)段階で処理されたレジストパターン5'を、その表面に形成された酸性被膜6と共に、アルカリ性溶液で処理する。この処理により酸性被膜6及びその下の前記アルカリ可溶性に転換されたレジストパターン表面層7は該溶液に溶解、除去され、線幅が縮小した微細レジストパターンが得られる〔図1の(6)〕。ここで、アルカリ性溶液による処理の温度は、通常、15～70℃、好ましくは20～30℃である。処理時間は適宜選べばよい。アルカリ性溶液としては、前述のアルカリ現像液と同じものでよい。前記アルカリ性溶液を用いて処理した後は、通常、水洗する。

【0023】ポジ型化学増幅レジスト：本発明の微細レジストパターンの形成方法で使用されるポジ型化学増幅レジストは特に限定されないが、例えば、次のようなポジ型感放射線性樹脂組成物が挙げられる。

(A)感放射線性酸発生剤、並びに(B)(イ)酸解離性基で保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、該酸解離性基が解離したときにアルカリ可溶性となる樹脂、または(ロ)アルカリ可溶性樹脂およびアルカリ溶解性制御剤を含有するポジ型感放射線性樹脂組成物。

【0024】<(A)感放射線性酸発生剤>

(A)感放射線性酸発生剤とは、露光により化学変化を生じて、酸を生成する作用を有する化合物である。

【0025】本発明において用いられる感放射線性酸発生剤としては、①ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ピリ

ジニウム塩等のオニウム塩、②ハロアルキル基含有炭化水素化合物、ハロアルキル基含有複素環式化合物等のハロゲン含有化合物、③β-ケートスルホン、β-スルホンルスルホン、これらのα-ジアゾ化合物等のスルホン化合物、④アルキルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネート等のスルホン酸エステル化合物、⑤1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニル基等を有するキノンジアジド化合物、⑥スルホンイミド化合物、⑦ジアゾメタン化合物等を挙げることができる。

【0026】オニウム塩化合物の具体例としては、ジフェニルヨードニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムトリフレート等を挙げることができる。

【0027】ハロゲン含有化合物の具体例としては、フェニルビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等を挙げることができる。

【0028】スルホン化合物の具体例としては、フェニルシルフェニルスルホン、メチルフェナシルスルホン、ビス(フェニルスルホニル)メタン、4-トリスフェニルスルホン等を挙げることができる。

【0029】スルホン酸エステル化合物の具体例としては、ベンゾイントシレート、ピロガロールトリストリフレート、ニトロベンジル-9,10-ジエトキシアントラセン-2-スルホネート等を挙げることができる。

【0030】キノンジアジド化合物の具体例としては、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン等の1,2-キノンジアジドスルホン酸エステル類や、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2,4-ジヒドロキシフェニル)メタン等の1,2-キノンジアジドスルホン酸エステル類等を挙げることができる。

【0031】スルホンイミド化合物の具体例としては、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシミド、等を挙げることができる。

【0032】ジアゾメタン化合物の具体例としては、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン等を挙げることができる。

【0033】本発明において、上記の感放射線性酸発生剤は、通常、前記(B)成分100重量部当り、0.1～20重量部で使用される。これらの感放射線性酸発生剤は、単独もしくは2種類以上を混合して使用される。

【0034】<(B)(イ)酸解離性基含有樹脂>成分(B)(イ)において使用される酸解離性基含有樹脂は、フェノール性水酸基、カルボキシル基等の1種以上の酸性官能基を含有する樹脂、例えば後述する式(1)～(4)で表される繰返し単位を有するアルカリ可溶性樹脂中の酸性官能基の水素原子を、酸の存在下で解離することができる1種以上の酸解離性基で置換した、それ自体としてはアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂である。ここで言う「アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性」とは、酸解離性基含有樹脂を含有する感放射線性樹脂組成物を用いて形成されるレジスト被膜からレジストパターンを形成する際に採用されるアルカリ現像条件下で、当該レジスト被膜の代わりに酸解離性基含有樹脂のみを用いた被膜を現像した場合に、当該被膜の初期膜厚の50%以上が現像後に残存する性質を意味する。酸解離性基含有樹脂における前記酸解離性基としては、例えば、ベンジル基などの置換メチル基、1-エトキシエチル基などの1-置換エチル基、ト-ブチル基などの1-分岐アルキル基、トリメチルシリル基などのシリル基、ト-ブトキシカルボニル基などのアルコキシカルボニル基、テトラヒドロピラニル基などの環式酸解離性基等を挙げることができる。

【0035】酸解離性基含有樹脂は、例えば、予め製造したアルカリ可溶性樹脂に1種以上の酸解離性基を導入することによって製造することができ、また酸解離性基を有する1種以上の単体の(共)重合、酸解離性基を有する1種以上の重縮合成分の(共)重縮合等によって製造することができる。

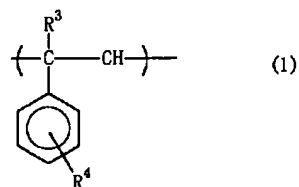
【0036】酸解離性基含有樹脂は、またアルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解性を制御する性質を有し、酸の存在下で解離して、該アルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解性を制御する効果を低下もしくは消失するか、または該アルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解性を促進する作用を有するものである。以上の酸解離性基含有樹脂は、単独または2種以上を混合して使用することができる。

【0037】<(B)(ロ)アルカリ可溶性樹脂>酸解離性基含有樹脂の製造に用いられるアルカリ可溶性樹脂および成分(B)(ロ)において使用されるアルカリ可溶性樹脂は、アルカリ現像液と親和性を示す官能基、例えば、フェノール性水酸基、カルボキシル基等の酸性官能基を1種以上有する、アルカリ性溶液からなる現像液に可溶な樹脂である。このようなアルカリ可溶性樹脂と

しては、例えば、下記式(1)～(3)で表される繰返し単位を1種以上有する付加重合系樹脂、下記式(4)で表される繰返し単位を1種以上有する重縮合系樹脂等を挙げることができる。

【0038】

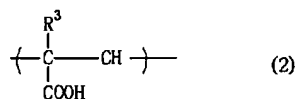
【化3】



〔式(1)において、R<sup>3</sup>は水素原子またはメチル基を示し、R<sup>4</sup>は-OH、-COOH、-R<sup>5</sup>COOH、-OR<sup>5</sup>COOHまたは-OCOR<sup>5</sup>COOH(但し、R<sup>5</sup>は-(CH)<sub>g</sub>-を示し、gは1～4の整数である。)を示す。〕

【0039】

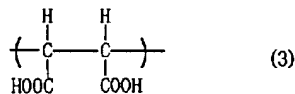
【化4】



〔式(2)において、R<sup>3</sup>は水素原子またはメチル基を示す。〕

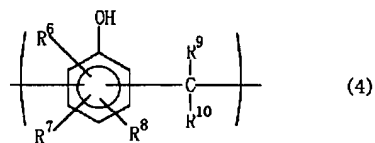
【0040】

【化5】



【0041】

【化6】



〔式(4)において、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>およびR<sup>10</sup>は相互に同一でも異なってもよく、水素原子または炭素数1～4のアルキル基を示す。〕

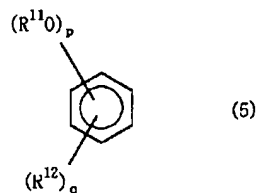
【0042】アルカリ可溶性樹脂が付加重合系樹脂の場合、前記式(1)～(3)で表される繰返し単位のみから構成されていてもよいが、生成した樹脂がアルカリ現像液に可溶である限りでは、他の繰返し単位をさらに有することもできる。このような他の繰返し単位としては、例えば、スチレン、α-メチルスチレン、無水マレイン酸、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、ビニルピロリドン等の重合性二重結合を有する単体の重合性二重結合部分が開裂した単位を挙げることができる。前記付加重合系樹脂は、例えば式(1)～(3)で表される繰返し単位に対応する単体の1種以

上を、場合により前記他の繰返し単位に対応する単量体とともに、(共)重合することにより製造することができる。これらの(共)重合は、単量体、反応媒質の種類等に応じて、ラジカル重合開始剤、アニオン重合触媒、配位アニオン重合触媒、カチオン重合触媒等の重合開始剤あるいは重合触媒を適宜に選定し、塊状重合、溶液重合、沈澱重合、乳化重合、懸濁重合、塊状-懸濁重合等の適宜の重合方法により実施することができる。また、アルカリ可溶性樹脂が重縮合系樹脂の場合、前記式(4)で表される繰返し単位のみから構成されていてもよいが、生成した樹脂がアルカリ現像液に可溶である限りでは、他の繰返し単位をさらに有することもできる。このような重縮合系樹脂は、式(4)で表される繰返し単位に対応する1種以上のフェノール類と、1種以上のアルデヒド類とを、場合により他の繰返し単位を形成しうる重縮合成分とともに、酸性触媒の存在下、水媒質中または水と親水性溶媒との混合媒質中で(共)重縮合することによって製造することができる。前記フェノール類としては、例えば、*o*-クレゾール、*p*-クレゾール、2,3-キシレノール、2,4-キシレノール、2,5-キシレノール、3,4-キシレノール、3,5-キシレノール、2,3,5-トリメチルフェノール、3,4,5-トリメチルフェノール等を挙げることができる。アルカリ可溶性樹脂中の式(1)~(4)で表される繰返し単位の含有率は、場合により含有される前記他の繰返し単位の種類により一概に規定できないが、好ましくは10~100モル%、さらに好ましくは20~100モル%である。アルカリ可溶性樹脂のMwは、感放射線性樹脂組成物の所望の特性に応じて変わるが、好ましくは1,000~150,000、さらに好ましくは3,000~100,000である。アルカリ可溶性樹脂は、単独または2種以上を混合して使用することができる。

【0043】<(B)(ロ)アルカリ溶解性制御剤>成分(B)(ロ)において使用されるアルカリ溶解性制御剤としては、例えば、フェノール性水酸基、カルボキシ基等の酸性官能基に酸の存在下で解離しうる1種以上の置換基(以下、「酸解離性置換基」という。)を導入した化合物を挙げることができる。このような酸解離性置換基としては、例えば、前記酸解離性基含有樹脂について挙げた置換メチル基、1-置換エチル基、シリル基、1-分岐アルキル基、アルコキシカルボニル基、環式酸解離性基等の酸解離性基と同様の基を挙げることができる。アルカリ溶解性制御剤は、低分子化合物でも高分子化合物でもよいが、低分子化合物の具体例としては、下記式(5)~(9)で表される化合物を挙げることができる。

【0044】

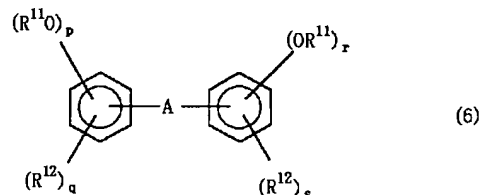
【化7】



〔式(5)において、 $R^{11}$ は酸解離性基を示し、複数存在する $R^{11}$ は相互に同一でも異なってもよく、 $R^{12}$ は炭素数1~4のアルキル基、フェニル基または1-ナフチル基を示し、複数存在する $R^{12}$ は相互に同一でも異なってもよく、 $p$ は1以上の整数、 $q$ は0以上の整数で、 $p+q \leq 6$ である。〕

【0045】

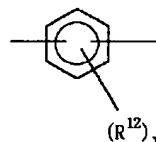
【化8】



〔式(6)において、 $R^{11}$ および $R^{12}$ は式(5)と同義であり、 $A$ は単結合、 $-S-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(R^{13})(R^{14})-$ (但し、 $R^{13}$ および $R^{14}$ は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数2~11のアシル基、フェニル基またはナフチル基を示す。)または

【0046】

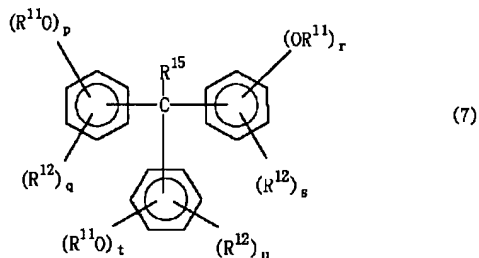
【化9】



(但し、 $R^{12}$ は前記に同じであり、 $x$ は0~4の整数である。)を示し、 $p$ 、 $q$ 、 $r$ および $s$ はそれぞれ0以上の整数で、 $p+q \leq 5$ 、 $r+s \leq 5$ 、 $p+r \geq 1$ である。〕

【0047】

【化10】

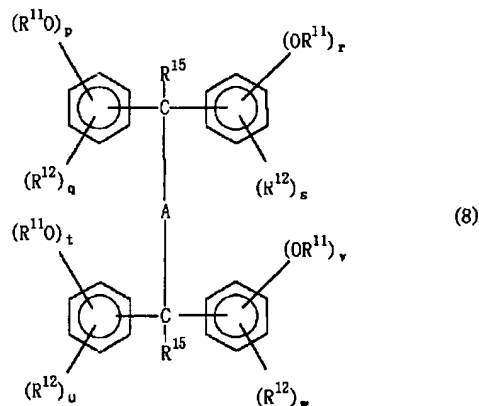


〔式(7)において、 $R^{11}$ および $R^{12}$ は式(5)と同義であり、 $R^{15}$ は水素原子、炭素数1~4のアルキル基

たはフェニル基を示し、 $p$ 、 $q$ 、 $r$ 、 $s$ 、 $t$ および $u$ はそれぞれ0以上の整数で、 $p+q \leq 5$ 、 $r+s \leq 5$ 、 $t+u \leq 5$ 、 $p+r+t \geq 1$ である。]

【0048】

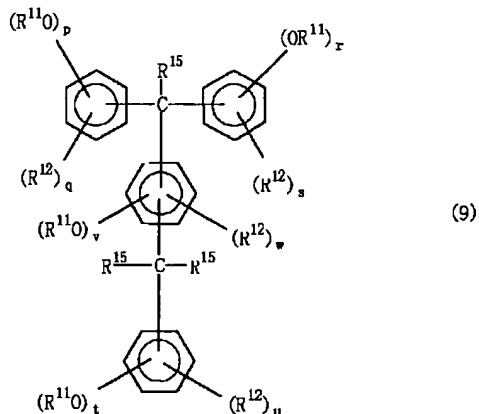
【化11】



〔式(8)において、 $R^{11}$ および $R^{12}$ は式(5)と同義であり、 $A$ は式(6)と同義であり、 $R^{15}$ は式(7)と同義であり、複数存在する $R^{15}$ は相互に同一でも異なってもよく、 $p$ 、 $q$ 、 $r$ 、 $s$ 、 $t$ 、 $u$ 、 $v$ および $w$ はそれぞれ0以上の整数で、 $p+q \leq 5$ 、 $r+s \leq 5$ 、 $t+u \leq 5$ 、 $v+w \leq 5$ 、 $p+r+t+v \geq 1$ である。]

【0049】

【化12】



〔式(9)において、 $R^{11}$ および $R^{12}$ は式(5)と同義であり、 $R^{15}$ は式(7)と同義であり、複数存在する $R^{15}$ は相互に同一でも異なってもよく、 $p$ 、 $q$ 、 $r$ 、 $s$ 、 $t$ 、 $u$ 、 $v$ および $w$ はそれぞれ0以上の整数で、 $p+q \leq 5$ 、 $r+s \leq 5$ 、 $t+u \leq 5$ 、 $v+w \leq 4$ 、 $p+r+t+v \geq 1$ である。)また、高分子のアルカリ溶解性制御剤としては、例えば、前述した酸解離性基含有樹脂を使用することができる。

【0050】＜添加剤＞ポジ型感放射線性樹脂組成物には、必要に応じて、塩基性化合物からなる酸拡散制御剤、界面活性剤、増感剤等の各種の添加剤を配合することができる。

【0051】＜溶剤＞ポジ型感放射線性樹脂組成物は、その使用に際して、固形分濃度が例えば5～50重量%となるように溶剤に溶解したのち、例えば孔径0.2  $\mu$ m程度のフィルターでろ過することによって、組成物溶液として調製される。前記溶剤としては、例えば、エーテル類、エステル類、エーテルエステル類、ケトン類、ケトンエステル類、アミド類、アミドエステル類、ラクタム類、ラクトン類、(ハロゲン化)炭化水素類等を挙げることができ、より具体的には、エチレングリコールモノアルキルエーテル類、ジエチレングリコールジアルキルエーテル類、プロピレングリコールモノアルキルエーテル類、プロピレングリコールジアルキルエーテル類、酢酸エステル類、ヒドロキシ酢酸エステル類、乳酸エステル類、エチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、アルコキシ酢酸エステル類、(非)環式ケトン類、アセト酢酸エステル類、ヒルビン酸エステル類、プロピオン酸エステル類、 $N$ 、 $N$ -ジアルキルホルムアミド類、 $N$ 、 $N$ -ジアルキルアセトアミド類、 $N$ -アルキルピロリドン類、 $\gamma$ -ラクトン類、(ハロゲン化)脂肪族炭化水素類、(ハロゲン化)芳香族炭化水素類等を挙げることができる。このような溶剤の具体例としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、イソプロピルアセテート、イソプロピルプロピオネート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、 $N$ -メチルピロリドン、 $N$ 、 $N$ -ジメチルホルムアミド、 $N$ 、 $N$ -ジメチルアセトアミド等を挙げることができる。これらの溶剤のうち、2-ヒドロキシプロピオン酸エステル類、3-アルコキシプロピオン酸



エステル類、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類等が好ましい。前記溶剤は、単独または2種以上を混合して使用することができる。さらに前記溶剤には、必要に応じて、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カプロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、フェニルセロソルブアセテート等の高沸点溶剤を1種以上添加することもできる。

#### 【0052】

【実施例】以下、実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に何ら制約されるものではない。

【実施例】以下実施例および比較例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り、これらの実施例に何ら制約されるものではない。各実施例および比較例で使用した化学増幅型レジストの組成は、下記の通りである。

#### 【0053】化学増幅型レジストの組成

水酸基の30%をト-ブトキシカルボニル化したポリヒドロキシスチレン ( $M_n=10,000$ ) 100重量部、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート (酸発生剤) 2重量部および乳酸エチル500重量部を均一に混合したのち、孔径0.1 $\mu$ mのメンブランフィルターで濾過した溶液からなる化学増幅型レジスト。レジストパターン形成およびレジストパターン縮小化材料の性能評価は、下記の要領で行った。

#### 【0054】レジストパターンの形成

6インチシリコンウエハー上に、上記化学増幅型レジストを回転塗布したのち、90℃のホットプレート上で2分間ブレイクして、厚さ0.7 $\mu$ mのレジスト膜を形成した。次いで、縮小投影露光機として、(株)ニコン製ステッパーNSR2005EX8A (開口数=0.50、波長=248nm) を使用し、所定時間露光を行った。露光後直ちに90℃のホットプレート上で2分間PEBを行ったのち、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38重量%水溶液を用いて、23℃で1分間現像し、水洗し、乾燥して、線幅0.25 $\mu$ mの孤立ラインのレジストパターンを得た。

【0055】その後、上記レジストパターン形成済みウエハー上に各レジストパターン縮小化材料を厚さ0.1 $\mu$ mになるように回転塗布したのち、90℃のホットプレート上で1分間加熱するか、または室温で1時間放置した。その後、直ちにテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38重量%水溶液を用いて、23℃で10秒間現像し、水洗し、乾燥して最終的なレジストパター

ンを得た。

【0056】レジストパターン縮小化材料の性能評価  
線幅縮小度：レジストパターン縮小化材料塗布前に線幅が0.25 $\mu$ mだったレジストパターンの寸法を、処理後走査型電子顕微鏡で測定し、線幅の縮小度を測定した。

線幅縮小度=0.25 $\mu$ m (処理前の線幅) - 処理後の線幅

実施例で使用したレジストパターン縮小化材料を構成する水溶性樹脂のうち、重合体A、共重合体B、Cは、下記合成例に従って製造した。ここで、部および%は重量に基づく。また、ポリアクリル酸、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコールは和光純薬工業(株)製の試薬を用いた。

#### 【0057】合成例1

攪拌機、温度計および冷却管を備えたセパラブルフラスコに、メタノール170部を仕込み、15分間窒素ガスをバブリングしたのち、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸100部および2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル4部を添加して、内温を60℃に昇温した。1時間後、内温を80℃に昇温して、さらに4時間反応させたのち、25℃に冷却した。次いで、真空乾燥して溶剤を除去し、重合体を得た。この重合体を「重合体A」とする。重合体Aのポリスチレン換算数平均分子量 (以下、「 $M_n$ 」ともいう) は、 $1.9 \times 10^4$ であった。

#### 【0058】合成例2

合成例1と同様のセパラブルフラスコに、メタノール170部を仕込み、15分間窒素ガスをバブリングしたのち、アクリル酸50部、2, 2, 2-トリフルオロエチルアクリレート50部および2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル4部を添加して、内温を60℃に昇温した。1時間後、内温を80℃に昇温して、さらに4時間反応させたのち、25℃に冷却した。次いで、真空乾燥して溶剤を除去し、共重合体を得た。この共重合体のアクリル酸/2, 2, 2-トリフルオロエチルアクリレートの共重合割合は、51/49 (%)であった。この共重合体を「共重合体B」とする。共重合体Bの $M_n$ は $1.3 \times 10^4$ であった。

#### 【0059】合成例3

合成例1と同様のセパラブルフラスコに、メタノール170部を仕込み、15分間窒素ガスをバブリングしたのち、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸20部、2, 2, 2-トリフルオロエチルアクリレート80部および2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル4部を添加して、内温を60℃に昇温した。1時間後、内温を80℃に昇温して、さらに4時間反応させたのち、25℃に冷却した。次いで、真空乾燥して溶剤を除去し、共重合体を得た。この共重合体の2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン/2, 2, 2-トリ

フルオロエチルアクリレートの共重合割合は、20/80(%)であった。この共重合体を「共重合体C」とする。共重合体CのMnは $1.5 \times 10^4$ であった。

#### 【0060】実施例1

ポリアクリル酸と純水を均一に混合して、固形分濃度10%の水溶液としたのち、孔径0.2 $\mu$ mのメンブレンフィルターで濾過して、レジストパターン縮小化材料の水溶液を調製した。このレジストパターン縮小化材料を用いてレジストパターンの形成およびレジストパターン縮小化材料の性能評価を行った。このとき、酸性被膜が形成されたのちレジストパターンを90℃のホットプレートで1分間加熱した後、現像を行った。評価結果を表1に示す。

#### 【0061】実施例2

ポリアクリル酸100重量部当たりパーフルオロオクタン酸50重量部含有するように純水と均一に混合して、固形分濃度10%の水溶液としたのち、孔径0.2 $\mu$ mのメンブレンフィルターで濾過して、レジストパターン縮小化材料の水溶液を調製した。このレジストパターン縮小化材料を用いてレジストパターンの形成およびレジストパターン縮小化材料の性能評価を行った。このとき、酸性被膜が形成されたのちレジストパターンを90℃のホットプレートで1分間加熱した後、現像を行った。評価結果を表1に示す。

#### 【0062】実施例3

ポリアクリル酸100重量部当たりパーフルオロオクタンスルホン酸50重量部含有するように純水と均一に混合して、固形分濃度10%の水溶液としたのち、孔径0.2 $\mu$ mのメンブレンフィルターで濾過して、レジストパターン縮小化材料の水溶液を調製した。このレジストパターン縮小化材料を用いてレジストパターンの形成およびレジストパターン縮小化材料の性能評価を行った。このとき、酸性被膜が形成されたのちレジストパターンを90℃のホットプレートで1分間加熱した後、現像を行った。評価結果を表1に示す。

#### 【0063】実施例4

ポリビニルピロリドン100重量部当たりパーフルオロオクタンスルホン酸50重量部含有するように純水と均一に混合して、固形分濃度10%の水溶液としたのち、孔径0.2 $\mu$ mのメンブレンフィルターで濾過して、レジストパターン縮小化材料の水溶液を調製した。このレジストパターン縮小化材料を用いてレジストパターンの形成およびレジストパターン縮小化材料の性能評価を行った。このとき、酸性被膜が形成されたのちレジストパターンを90℃のホットプレートで1分間加熱した後、現像を行った。評価結果を表1に示す。

#### 【0064】実施例5

ポリビニルアルコール100重量部当たりパーフルオロオクタンスルホン酸50重量部含有するように純水と均一に混合して、固形分濃度10%の水溶液としたのち、

孔径0.2 $\mu$ mのメンブレンフィルターで濾過して、レジストパターン縮小化材料の水溶液を調製した。このレジストパターン縮小化材料を用いてレジストパターンの形成およびレジストパターン縮小化材料の性能評価を行った。このとき、酸性被膜が形成されたのちレジストパターンを90℃のホットプレートで1分間加熱した後、現像を行った。評価結果を表1に示す。

#### 【0065】実施例6

重合体A100重量部当たりパーフルオロオクタンスルホン酸50重量部含有するように純水と均一に混合して、固形分濃度10%の水溶液としたのち、孔径0.2 $\mu$ mのメンブレンフィルターで濾過して、レジストパターン縮小化材料の水溶液を調製した。このレジストパターン縮小化材料を用いてレジストパターンの形成およびレジストパターン縮小化材料の性能評価を行った。このとき、酸性被膜が形成されたのちレジストパターンを90℃のホットプレートで1分間加熱した後、現像を行った。評価結果を表1に示す。

#### 【0066】実施例7

重合体A100重量部当たりパーフルオロオクタンスルホン酸50重量部含有するように純水と均一に混合して、固形分濃度10%の水溶液としたのち、孔径0.2 $\mu$ mのメンブレンフィルターで濾過して、レジストパターン縮小化材料の水溶液を調製した。このレジストパターン縮小化材料を用いてレジストパターンの形成およびレジストパターン縮小化材料の性能評価を行った。このとき、酸性被膜が形成されたのちレジストパターンを室温で1時間放置した後、現像を行った。評価結果を表1に示す。

#### 【0067】実施例8

共重合体B100重量部当たりパーフルオロオクタンスルホン酸50重量部含有するように純水と均一に混合して、固形分濃度10%の水溶液としたのち、孔径0.2 $\mu$ mのメンブレンフィルターで濾過して、レジストパターン縮小化材料の水溶液を調製した。このレジストパターン縮小化材料を用いてレジストパターンの形成およびレジストパターン縮小化材料の性能評価を行った。このとき、酸性被膜が形成されたのちレジストパターンを90℃のホットプレートで1分間加熱した後、現像を行った。評価結果を表1に示す。

#### 【0068】実施例9

共重合体C100重量部当たりパーフルオロオクタンスルホン酸50重量部含有するように純水と均一に混合して、固形分濃度10%の水溶液としたのち、孔径0.2 $\mu$ mのメンブレンフィルターで濾過して、レジストパターン縮小化材料の水溶液を調製した。このレジストパターン縮小化材料を用いてレジストパターンの形成およびレジストパターン縮小化材料の性能評価を行った。このとき、酸性被膜が形成されたのちレジストパターンを90℃のホットプレートで1分間加熱した後、現像を行っ

た。評価結果を表1に示す。

【0069】比較例1

ポリビニルピロリドンと純水を均一に混合して、固形分濃度10%の水溶液としたのち、孔径0.2μmのメンブレンフィルターで濾過して水溶液を調製した。これを用いてレジストパターンの形成およびレジストパターン縮小化材料の性能評価を行った。このとき、被膜が形成されたのちレジストパターンを90℃のホットプレートで1分間加熱した後、現像を行った。評価結果を表1に示す。

【0070】比較例2

ポリビニルアルコールと純水を均一に混合して、固形分濃度10%の水溶液としたのち、孔径0.2μmのメンブレンフィルターで濾過して水溶液を調製した。これを用いてレジストパターンの形成およびレジストパターン縮小材料の性能評価を行った。このとき、被膜が形成されたのちレジストパターンを90℃のホットプレートで1分間加熱した後、現像を行った。評価結果を表1に示す。

【0071】

【表1】

		水溶性樹脂	界面活性剤	pH	蜜蝋 放置	ベーク 処理	線幅 縮小度 (μm)
実施例	1	ポリアクリル酸	なし	3	なし	90℃×1分	0.005
	2	ポリアクリル酸	RfCOOH	2	なし	90℃×1分	0.030
	3	ポリアクリル酸	RfSO <sub>3</sub> H	1	なし	90℃×1分	0.020
	4	ポリビニルピロリドン	RfSO <sub>3</sub> H	2	なし	90℃×1分	0.020
	5	ポリビニルアルコール	RfSO <sub>3</sub> H	2	なし	90℃×1分	0.020
	6	重合体A	RfSO <sub>3</sub> H	1	なし	90℃×1分	0.040
	7	重合体A	RfSO <sub>3</sub> H	1	1時間	なし	0.005
	8	共重合体B	RfSO <sub>3</sub> H	2	なし	90℃×1分	0.020
	9	共重合体C	RfSO <sub>3</sub> H	2	なし	90℃×1分	0.020
比較例	1	ポリビニルピロリドン	なし	8	なし	90℃×1分	0.000
	2	ポリビニルアルコール	なし	7	なし	90℃×1分	0.000

RfCOOH：パーフルオロオクタン酸

RfSO<sub>3</sub>H：パーフルオロオクタンスルホン酸

【0072】

【発明の効果】本発明は、水溶性樹脂を含有する酸性のレジストパターン縮小化材料を使用することにより、従来の方法で形成されたポジ型化学増幅レジストパターンの線幅を縮小し、露光装置および波長の限界を超えた微細レジストパターンを形成することが可能である。したがって、本発明は半導体デバイスの超高集積化に多大に寄与することが期待される。

【図面の簡単な説明】

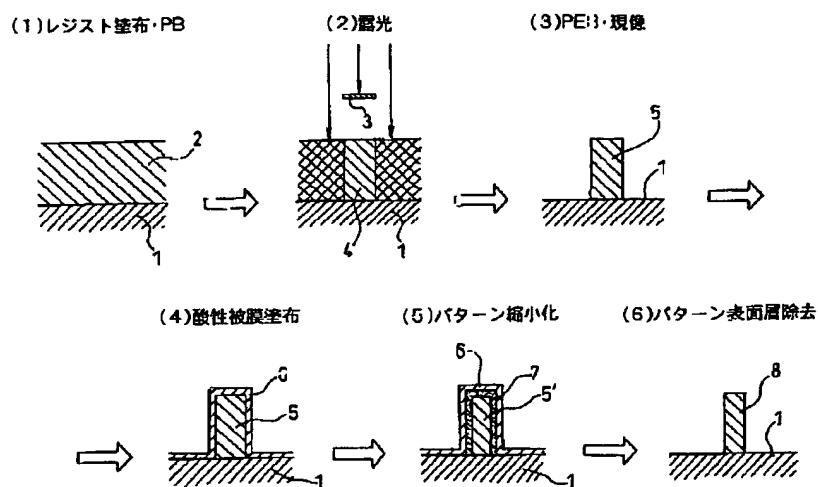
【図1】本発明の微細レジストパターンの形成方法を説

明するためのフローシートである。

【符号の説明】

- 1・・・基板
- 2・・・レジスト被膜
- 3・・・マスクパターン
- 4・・・潜像パターン
- 5・・・レジストパターン
- 5'・・・アルカリ可溶性の表面層7を有するレジストパターン
- 6・・・酸性被膜
- 8・・・縮小化されたレジストパターン又は微細レジストパターン

【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AA02 AA03 AB16 AC04 AC08  
AD03 BE00 BE07 BE10 BG00  
CB43 CB45 CC20 FA17 FA29  
FA33 FA41  
2H096 AA25 BA11 EA03 EA05 FA01  
GA08 HA01 HA02 HA05 HA11  
JA04  
5F046 AA28